

TONER COMPOSITION

Patent number: JP57119364
Publication date: 1982-07-24
Inventor: CHIN ETSUCHI RU
Applicant: XEROX CORP
Classification:
 - international: G03G9/08
 - european: G03G9/097D1; G03G9/097D2
Application number: JP19810189848 19811126
Priority number(s): US19800212969 19801204

Also published as:
 EP0053888 (A2)
 US4338390 (A1)
 EP0053888 (A3)

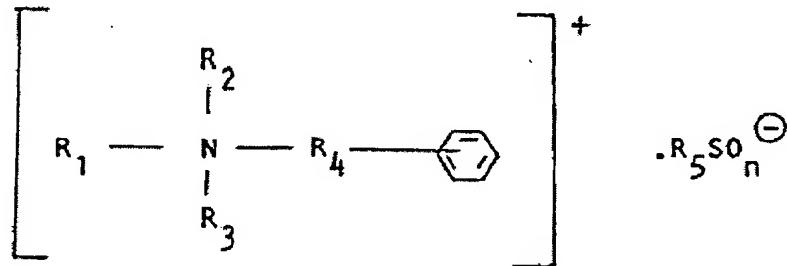
Report a data error here

Abstract not available for JP57119364

Abstract of correspondent: **US4338390**

This invention is directed to a dry electrostatic toner composition containing a resin, a colorant or pigment, and an organic sulfate or sulfonate charge control additive of the following formula: wherein R₁ is an alkyl radical containing from about 12 carbon atoms to about 22 carbon atoms, and preferably from about 14 carbon atoms to 18 carbon atoms, R₂ and R₃ are independently selected from alkyl groups containing from about 1 carbon atom to about 5 carbon atoms, R₄ is an alkylene group containing from about 1 carbon atom to about 5 carbon atoms, R₅ is a tolyl group or an alkyl group containing from about 1 carbon atom to about 3 carbon atoms and n is the number 3 or 4. Such toners, especially when combined with carrier materials, are useful for causing the development of images in an electrophotographic system.

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide



⑯ 日本国特許庁 (JP) ⑮ 特許出願公開
 ⑰ 公開特許公報 (A) 昭57—119364

⑯ Int. Cl.³
 G 03 G 9/08

識別記号 庁内整理番号
 6715—2H

⑯ 公開 昭和57年(1982)7月24日

発明の数 2
 審査請求 未請求

(全 9 頁)

④ トナー組成物

⑤ 特 願 昭56—189848
 ⑥ 出 願 昭56(1981)11月26日
 優先権主張 ⑦ 1980年12月4日 ⑧ 米国(US)
 ⑨ 212969
 ⑩ 発明者 チン・エツチ・ル
 アメリカ合衆国ニューヨーク州

ウェブスター・フレゼント・ビ
 ュー・レーン1077
 ⑪ 出 願 人 ゼロツクス・コーポレーション
 アメリカ合衆国ニューヨーク州
 ロチエスター・ゼロツクス・ス
 クエア (番地なし)
 ⑫ 代 理 人 弁理士 浅村皓 外4名

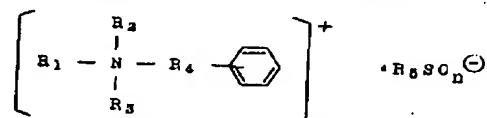
明細書

1. 発明の名称

トナー組成物

2. 特許請求の範囲

(1) 樹脂、着色剤、及びトナー重量に対して約0.1から約10%の次の一般式を有する有機スルフエートまたはスルホネート化合物



(式中、R₁は約12個から約22個の炭素原子を有するアルキル基であり、R₂及びR₃は約1個から約5個の炭素原子を有するアルキル基の群からそれぞれ独立に選択されたものであり、R₄は約1個から約5個の炭素原子を有するアルキレン基であり、R₅はトリル基または約1個から約3個の炭素原子を有するアルキル基であり、且つR₅は3または4の数である)から成る乾式静電トナー組成物。

(2) R₁が約14個から約18個の炭素原子を有

するアルキル基であり、R₂とR₃が約1個から約5個の炭素原子を有するアルキル基であり、R₄がアルキレン基であり、R₅がトリル基であり、且つR₅が3である特許請求の範囲第1項記載のトナー組成物。

(3) R₁がステアリル基であり、R₂とR₃がメチル基であり、R₄がメチレン基またはエチレン基であり、R₅がメチル基であり、且つR₅が4である特許請求の範囲第1項記載のトナー組成物。

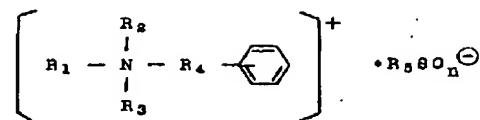
(4) 有機スルホネート化合物がステアリルジメチルベンジルアンモニウムp-トルエンスルホネートである特許請求の範囲第1項記載のトナー組成物。

(5) 有機スルフエート化合物がステアリルジメチルベンジルアンモニウムメチルスルフエートである特許請求の範囲第1項記載のトナー組成物。

(6) 有機スルフエート化合物がステアリルジメチルフェネチルアンモニウムメチルスルフエートである特許請求の範囲第1項記載のトナー組成物。

(7) 有機スルホネート化合物がステアリルジメチ

次の一式を有する有機スルフエートまたはスルホネート化合物



(式中、R₁は約12個から約22個の炭素原子を有するアルキル基であり、R₂及びR₃は約1個から約5個の炭素原子を有するアルキル基の群からそれぞれ独立に選択されたものであり、R₄は約1個から約5個の炭素原子を有するアルキレン基であり、R₅はトリル基または約1個から約3個の炭素原子を有するアルキル基であり、且つロは3または4の数である)から成る、像形成方法。

44 R₁が約14個から約18個の炭素原子を有するアルキル基であり、R₂とR₃が約1個から約5個の炭素原子を有するアルキル基であり、R₄が約1個から約3個のアルキレン基であり、R₅がトリル基であり且つロが3である特許請求の範囲第12項記載の像形成方法。

3

45 R₁がステアリル基であり、R₂とR₃とR₅がメチル基であり、R₄がメチレン基またはエチレン基であり、且つロが4である特許請求の範囲第12項記載の像形成方法。

46 帯電剤御添加剤がステアリルジメチルベンジルアンモニウムメチルスルフエートである特許請求の範囲第12項記載の像形成方法。

47 帯電剤御添加剤がステアリルジメチルエチルアンモニウムメチルスルフエートである特許請求の範囲第12項記載の像形成方法。

48 帯電剤御添加剤がステアリルジメチルエチルアンモニウムp-トルエンスルホネートである特許請求の範囲第12項記載の像形成方法。

49 帯電剤御添加剤がセチルジエチルベンジルアンモニウムp-トルエンスルホネートである特許請求の範囲第12項記載の像形成方法。

50 定着機構としてフューザーロール上の汚れ及び物質の付着が影響しないソフトロールフューザーを用いた、特許請求の範囲第12項記載の像形成方法。

4

3.発明の詳細な説明

本発明は、新規なトナー組成物、及びこの組成物を含有する現像剤材料、及び電子写真像形成方法におけるこの組成物の使用に関するものである。特に本発明は特定の帯電剤御添加剤を含有するトナーに関するものであり、該添加剤はトナーに正電荷を与える。本発明の一態様においてこの添加剤を含有するトナー材料は後に詳述するようにビトン(viton)フューザー方法を用いる電子写真像形成方法に有用である。

電子写真方法、特に乾式電子写真方法はいくつかの先行技術資料の文献で証明されているように公知である。これ等方法において、静電潜像は、例えば米国特許第3,618,552号に開示されているようなカスケード現像、米国特許第2,874,063号及び第3,251,706号に開示されているような磁気ブラシ現像、又は米国特許第3,166,432号に開示されているようなタッテダウン現像を用いて、現像すべき静電潜像に検電性粒子またはトナーを適用することによつて現

像される。例えばこの方法でオリジナルの反転コピーを得ることが望ましい。このように例えばボジ・オリジナルからネガ・コピーを、ネガ・オリジナルからボジ・コピーを得ることが望ましい。

先行技術においてトナー材料に正電荷を与える目的で特定の帶電制御剤を用いることが知られている。例えば米国特許第3,893,935号は静電トナー組成物に対する帶電制御剤として特定の第四アンモニウム化合物の使用を開示している。この特許の記載によれば、特定の第四アンモニウム化合物をトナー材料に組み込み、適当なキャリアビヒクルと混ぜ合わせると、比較的高均質な且つ安定した正味のトナー電荷を有するトナー組成物を与える。米国特許第4,079,014号には異なる帶電制御剤すなわちシアツ型物質を使用して類似の表示がなされている。更に他の帶電制御剤はゼロックスの共願中に開示されており、例えばアルキルピリジニウム物質を含有する。1978年6月1日出願の米国特許出願番号第911,623号参照。

ユーザーの相溶性の問題が生ずる。第四アンモニウム化合物及びアルキルピリジニウム化合物のような特定の帶電制御添加剤はピトンフューザーロールと反応する。例えばセチルピリジニウム塩化物のようなアルキルピリジニウム塩化物をトナー混合物の一部とした場合、フューザーロール中の酸化鉛によって触媒的に変質が生じ不飽和度の高い化合物となりそれは不飽和ピトンと重結合する。その結果ピトンフューザーは黒色化しそして表面に多数のひび割れを生じさせて、画質を劣化せしめる。それ故、反転方法に使用できるトナーの必要性及びそのようなトナーを含有する現像剤の必要性が生じ、特にピトン型のフューザーロールを使用する電子写真方法用の正帯電トナー材料が必要であり、そうして長期間にわたって高品質の像の再生が可能となる。更に現像剤セットに添加した新しい未帶電のトナーを選やかに帶電するトナーの必要性があり、かかるトナーは極度に不感性であり、同時にピトンフューザーロールと適合性がある。

上記帶電制御剤の多くは電子写真方法に使用されるピトンフューザーロールのような特定のフューザーロールと相互に影響し合い、このようなフューザーに悪影響を与え画質を悪化せしめる。例えば、特定の帶電制御添加剤化合物をトナー混合物に使用すると、ピトンフューザーロールは退色しそして黒色化し、また表面に多数のひび割れを生じさせる。

電子写真複写機、特に乾式電子写真複写機に使用されるピトンフューザーロールは酸化鉛とデュポン・ピトンB-430樹脂(弗化ビニリデン-ヘキサフルオロプロピレンコポリマー)から製造された軟質ロールから成る。約15部の酸化鉛と100部のピトンB-430を混合しそして高温でロール上に硬化せしめる。明らかに酸化鉛の作用は脱水素によつて構かけのための不飽和を生成しそしてトナーに対する離型機能を与えるものである。硬れた画質はピトンフューザーロールの使用によつて得られるけれども、帶電制御剤がトナー混合物の一部である場合には例えばトナーとフ

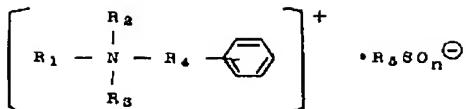
本発明の目的は上記欠点をなくしたトナーを提供することである。

また本発明の目的はトナーが正帯電するトナーとキャリアを含有する現像剤を提供するものである。

本発明の他の目的は現像剤組成物中に用いるトナーの提供であり、かかるトナーは改善したトナー混合帶電性と改善した湿度不感性を有し同時にピトンフューザーロールと適合性のある正帯電粒子を含有する。

更に本発明の目的は感光体表面上の負電荷静電像を現像し、その感光体から有効に静電的にプラスチックを生ずることなく又は生成像の画質に悪影響することなくプレーンペーパーに転写するトナーを提供することであり、特にこのトナーはピトンフューザーロールが存在する乾式電子複写方法に用いられる現像剤セットの一部として使用される。

本発明のこれ等及び他の目的は樹脂、着色剤または顔料、及び次の一様式で表わされる有機スルフエートまたはスルホネートの帶電制御添加剤



(式中、R₁は約12個から約22個の炭素原子、好ましくは約14個から18個の炭素原子を含有するアルキル基であり、R₂及びR₃は約1個から約5個の炭素原子を含有するアルキル基からそれぞれ独立に選択されたものであり、R₄は約1個から約5個の炭素原子を含有するアルキレン基であり、R₅はトリル基または約1個から約3個の炭素原子を含有するアルキル基であり、且つロは3または4の数である)を含有する範式顔料トナー一組成物を供給することにより達成される。

アルキル基の例としては、メチル、エチル、ヒロピル、ブチル、ペンチル、ヘキシル、オクチル、ノニル、デシル、ミリスチル、セチル、オレリ(oleily), ペンタデシル、ヘptaデシル、ステアリル等を包含する。R₁のための好ましいアルキル基はミリスチル、ステアリル、及びセチルを

特開昭57-119364 (4)

含有し、R₂、R₃及びR₅のための好ましいアルキル基はメチル、エチル及びプロピルを含有し、R₄のための好ましいアルキレン基はメチレン及びエチレンである。他のアルキレン基の例としてはプロピレン、ブチレン、ペンチレン等がある。

本発明において有用な有機スルフエートまたはスルホネート物質の例は、ステアリルジメチルベンジルアンモニウムp-トルエンスルホネート、ステアリルジメチルベンジルアンモニウムメチルスルフエート、ステアリルジメチルフェネチルアンモニウムメチルスルフエート；ステアリルジメチルフェネチルアンモニウムp-トルエンスルホネート、セチルジエチルベンジルアンモニウムメチルスルフエート、ミリスチルジメチルフェネチルアンモニウムp-トルエンスルホネート、セチルジメチルベンジルアンモニウムメチルスルフエート等を包含する。

有機スルフエートまたはスルホネート化合物はシステムに悪影響せず且つキャリアに対して正に帯電するトナーをもたらす量で使用する。この上

11

うに例えば有機スルフエートまたはスルホネート化合物の量はトナーの約0.1重量%から10重量%の範囲で、好ましくはトナー全重量の約0.5重量%から約5重量%の範囲で存在する。好ましい一例として有機スルフエートまたはスルホネート化合物は約0.75重量%から約3.0重量%の量存在する。有機スルフエートまたはスルホネート物質は組織中に混合してもよいしまたは現像組成物中に着色剤として使用されるカーボンブラックのような着色剤または顔料上に被覆してもよい。被覆して用いる場合には顔料の重量をベースにして約2重量%から約20重量%、好ましくは約5重量%から約10重量%の量存在する。

本発明のトナーを製造するために多数の方法が使用でき、一方は樹脂、及び有機スルフエートまたはスルホネート化合物で被覆した顔料を溶融混和し次いで機械的に粉碎することを包含する。他の方法としては噴霧乾燥、溶融分散、分散重合及び懸濁重合のような公知技術がある。分散重合においては樹脂顔料及び有機スルフエートまたは

12

スルホネート化合物の溶剤分散物を制御条件下で噴霧乾燥して所望の生成物を得る。この方法で製造したトナーは用いたキャリア材料との関係で正に帯電したトナーをもたらし且つこれ等材料は後述するように改善された特性を有するものである。

何らかの適当な樹脂を本発明の方法に使用することができるが、この樹脂の代表的なものはポリイミド、エポキシ、ポリウレタン、ビニル樹脂及びポリエステルであり、特にジカルボン酸及びジフェノールから成るジオールから製造されたものがよい。ホモポリマーまたは二種類以上のビニルモノマーのコポリマーを含有する適当なビニル樹脂が本発明のトナーにおいて使用することができる。このビニルモノマー単位の代表的なものとしては、ステレン、ローラルステレン、ビニルナフタレン、エチレン、プロピレン、ブチレン、イソブチレン等のようなエチレン的な不飽和モノオレフィン、塩化ビニル、臭化ビニル、弗化ビニルのような塩化ビニル、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、安息香酸ビニル、脂肪酸ビニル等のような

ビニルエステル、メチルアクリレート、エチルアクリレート、ローブチルアクリレート、イソブチルアクリレート、ドデシルアクリレート、ノーオクチルアクリレート、2-クロルエチルアクリレート、フェニルアクリレート、メチルα-クロルアクリレート、メチルメタクリレート、エチルメタクリレート、ブチルメタクリレート等のアリフタメチレン脂肪族のモノカルボン酸のエステル、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、アクリルアミド、ビニルメチルエーテル、ビニルインソチルエーテル、ビニルエチルエーテル等のようなビニルエーテル、ビニルメチルケトン、ビニルヘキシルケトン、メチルインプロペニルケトン等のようなビニルケトン、塩化ビニリデン、弗化塩化ビニリデン等のようなハロゲン化ビニリデン及びN-ビニルインドール、N-ビニルピロリデン等、及びこれ等の混合物を包含する。

一般にステレンを比較的高率に含有するトナー樹脂が好ましい。使用するステレン樹脂はステレンのホモポリマーまたはステレンと他のモノマー

されており、全体は本願の参考となり、ジフェノール反応体は第4欄の5行目の初めに示された式によつて交換されるものであり、且つジカルボン酸は第6欄に示された式によつて交換されるものである。この樹脂の量は全トナー成分の全体が約100%となるように存在し、スルホネート化合物が5重量%存在し、カーボンブラックのような顔料または着色剤が10重量%存在するとき、樹脂材量は約85重量%存在する。

最適な電子写真用樹脂はカールソンの米国再発行特許第25,136号中に一般的に開示されているようなステレン-ブチルメタクリレートコポリマー、ステレン-ビニルトルエンコポリマー、ステレン-アクリレートコポリマー、ポリエステル樹脂、主成分ステレンまたはポリステレンをベースにした樹脂、ライソフランクとショーンズの米国特許第2,788,288号中に開示されているようなポリステレンブレンド、及びステレン-ナタジエン樹脂によつて造成される。

何れか適当な顔料又は染料がトナー粒子のため

グループのコポリマーであるステレン同族体である。上記の代表的なモノマー単位はいずれもステレンと付加重合により共重合する。またステレン樹脂は二以上の不飽和モノマー材料とステレンモノマーの混合物の重合によつて生成される。使用的付加重合技術は、フリーラジカル、アニオン、及びカテオン重合方法のように公知の重合技術を包含する。これ等ビニル樹脂はいずれも望むならば一以上の樹脂、好ましくは他のビニル樹脂とオレンドすることもでき、それは良好な摩擦帶電特性及び物理的劣化に対する均一な抵抗を確保する。しかしほノビニル型の熱可塑性樹脂もまた使用することができ、その樹脂としては、樹脂変性フェノールホルムアルデヒド樹脂、オイル変性エポキシ樹脂、ポリウレタン樹脂、セルロース樹脂、ポリエーテル樹脂及びこれ等の混合物を包含する。

またジカルボン酸、及びジフェノールから成るジオールのエステル化生成物は本発明のトナー組成物のための好ましい樹脂材料として使用される。この材料は米国特許第3,655,374号中に説明

の着色剤として使用することができ、そのような物質は公知であり、例えばカーボンブラック、マグネタイト、酸化鉄、ニグロシン染料、クロムエロー、ウルトラマリンブルー、チエボンオイルレッド、メチレンブルクロライド、フタロシアニンブルー、及びこれ等の混合物を包含する。記録媒体上に明瞭な可視像を形成できるよう顔料または染料はトナーを高度に着色するに十分な量だけトナー中に存在しなければならない。例えば、従来の乾式電子写真による文書複写を望む場合は、トナーはカーボンブラックのような黒色顔料またはナショナルアニリンプロダクト社から入手可能なアマプラストプラックのようなプラック染料から成る。好ましくは顔料はトナー全重量をベースにして約3%から約50%の量で使用されるが、使用顔料が染料である場合は主としてより少量、例えば10重量%未満で使用される。

何れか適当なキャリア材料は、そのキャリア粒子が摩擦帶電的にトナー粒子と逆極性の電荷を得ることができると想り、本発明の現像剤組成物(ト

ナープラスキャリア)を形成するために使用することができる。本発明における一態様においてトナー粒子が付着しキャリア粒子を吸引出むことができるよう、キャリア粒子は負極性である。このようにキャリアはトナー粒子が正極性の電荷を取得するように選択され、それは塩化ナトリウム、塩化アンモニウム、塩化アンモニウムカリウム、ロツシエル塩、硝酸ナトリウム、硝酸アルミニウム、塩素酸カリウム、粒状ジルコン、粒状シリコン、メチルメタクリレート、ガラス、スチール、ニッケル、鉄フェライト、二酸化ケイ素等のような物質を包含し、金属キャリア特に磁性キャリアが好ましい。キャリアは被覆してまたは被覆なしで使用できる。一般に被覆は弗化ポリビニル樹脂を含有するが、しかし他の樹脂特にポリステレン、ハロゲン含有エチレン等のように負に帯電するものも使用できる。使用可能な多數の代表的キャリアは米国特許第2,618,441号、第2,638,522号、第3,618,522号、第3,591,503号、第3,533,835号、及び第3,526,533号中

ズヒドラジド；2-ベンジリデン-アミノカルバゾール、4-ジメチルアミノ-ベンジリデン、ベンズヒドラジド；2-ベンジリデン-アミノカルバゾール、ポリビニルカルバゾール；(2-ニトロベンジリデン)p-ブロムアニリン；2,4-ジフェニルキナゾリン；1,2,4-トリアジン；1,5-ジフェニル-3-メチルピラゾリン、2-(4'-ジメチルアミノフェニル)ベンゾキサゾール；3-アミノカルバゾール；ポリビニルカルバゾール-トリニトロフルオレノン電荷移動錯体；フタロシアニン及びこの混合物である。

次の実施例によつて、更に本発明の態様を詳述するが、これ等実施例は本発明を説明するためのものであり、本発明の範囲を限定するものではない。特に判らない限り部及びパーセントは重量によるものである。

実施例 1

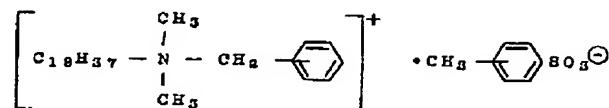
次の式で表わされるステアリルジメチルベンジルアンモニウムp-トルエンスルフォネート、帶電抑制剤がニュージャージイ、ローディ、ヘクセ

に開示されている。また米国特許第3,847,604号及び第3,767,598号中に開示されているようなニッケルペリーキャリアも使用でき、このキャリアは凹凸表面を特徴とし比較的大きな外表面積をもたらすニッケルのモジュールキャリアピースである。被覆キャリア粒子の直径は約50から約1000ミクロンであり、それ故キャリアは現像工程中に静電像に付着することを回避するに十分な密度と慣性を有することができる。

キャリアは適当な組み合せでトナー組成物と一緒に使用するが、最適結果はキャリア約10から約200重量部に対してトナー約1部を使用する時に得られる。

本発明のトナー組成物は、従来の感光体を包含する、電荷保持が可能な最適静電像面上の静電潜像を現像するために使用するが、本発明のトナーは感光体上に負電荷が存るシステム中で最適に使用され、通常これは有機感光体とともに使用される。このような感光体の例は、ポリビニルカルバゾール、4-ジメチルアミノベンジリデン、ベン

ル(Hexcel)社で合成された。



分離した化合物は融点169～173℃を有し且つ非吸湿性であつた。この物質について水分吸収性を測定したところ次の結果を得た。

相対湿度(%)	含水分(%)
20	0
51	0
81	0.04

ステアリルジメチルベンジルアンモニウムp-トルエンスルフォネートをピトンフューザーロールの一部に付着されて、205℃で30分間加熱した。それからピトンフューザーロールをアルコールで洗浄し上記化合物を除去して退色及びひび割れについて試験した。ピトンフューザーロールは退色せず、黒色化せず、表面のひび割れも観察されず、この化合物がピトンフューザーと適合性

+ 1.9

のあることを示した。

2%のステアリルジメチルベンジルアンモニウムプロートルエンスルフォネート、6%のレーガル330（ヤヤボット社から商品として入手可能なカーボンプラック）、92%のステレン／ローブチルメタクリレートコポリマー樹脂65/35（ステレン65重量%、ローブチルメタクリレート35重量%）から成るトナーが溶融混合に次ぐ機械的粉碎によつて製造された。得られたトナーを直径5ミクロンより小さな粒子を除去するために分級した。

3%のトナー濃度で、0.15%のカイナー301（ペングアルト社から商品として入手可能な弐化ビニリデン樹脂）でコートしたホエガネイス（Hoeganais）キャリアに対するこのトナーの摩擦帶電荷を測定した結果を次に示す。

時 間	トナーのトリポ $\mu\text{c}/\text{g}$
10分	+ 5.9
1時間	+ 4.9
4時間	+ 3.6

23

上記現像剤を、負に帯電した有機ポリビニルカルバゾール感光体、及びピトンフューザーロールを包含する乾式電子写真像形成装置に使用される。優れた高品質画像を得るばかりでなく50,000像形成サイクル後にもピトンフューザーロールに損傷が発生しなかつた。

実施例2

1重量%のステアリルジメチルベンジルアンモニウムプロートルエンスルフォネート、6%のレーガル330カーボンプラック、及び93%のステレン／ローブチルメタクリレートコポリマー樹脂（58重量%のステレン、42重量%のローブチルメタクリレート）を含有するトナー組成物を、実施例1に従つて調製した。このトナーの実施例1のキャリアに対する摩擦帶電特性を、3%トナー濃度で測定した結果は次の通りであつた。

時 間	トナーのトリポ ($\mu\text{c}/\text{g}$)
1.0分	+ 5.4
1時間	+ 4.3
4時間	+ 3.2

25

—487—

24時間

電荷分布の測定により、上記現像剤は狭い電荷分布を有しており、+1540/ μg 未満の低電荷を有する最低無効染数がトナー粒子の1%未満であり、且つ最低の逆符号の負帯電トナー粒子を有することが判明した。混合試験により、現像剤に新しい未帯電トナーを加えたときに、トナーは速やかなる帯電特性を有すること、即ち新しいトナーが1分未満で正に帯電することが判明した。

また上記現像剤を10%、42%及び80%の相対湿度の大気中に48時間さらして、摩擦帶電特性を測定した。

ロールミルで4時間混合した後の摩擦帶電特性は高い相対湿度と低い相対湿度とでわずかしか変化せず、これはこの現像剤が湿度不感性であることを示している。測定結果は次の通りであつた。

相対湿度(%)	4時間後のトナーのトリポ ($\mu\text{c}/\text{g}$)
10	+ 3.9
42	+ 3.6
80	+ 3.4

24

24時間

+ 2.0

上記現像剤を10%、45%、及び80%の相対湿度の大気中に48時間さらした。ロールミルで4時間混合後の摩擦帶電特性は高相対湿度及び低相対湿度でわずかしか変化せず、この現像剤が湿度不感性であることを示した。これ等相対湿度でのトナーのトリポは次の通りであつた。

相対湿度(%)	4時間後のトナーのトリポ ($\mu\text{c}/\text{g}$)
10	+ 3.1
45	+ 3.2
80	+ 2.8

実施例3

2%のステアリルジメチルベンジルアンモニウムプロートルエンスルフォネート、6%のレーガル330カーボンプラック、及び92%のステレン／ブタジエンコポリマー樹脂（91/9）から成るトナーを溶融混合し次いで機械的粉碎によつて製造した。生成トナーを分級して直径5ミクロンより小さな粒子を除去した。分級トナーを実施例1に配載したキャリアとともに、トナー濃度2.7%

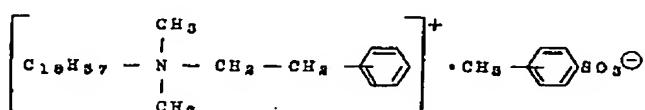
26

で混合した。トナーの摩擦帯電荷を測定した次の結果を得た。

時 間	トナーのトリポ ($\mu c/g$)
10分	+ 8.3
1時間	+ 5.3
3時間	+ 4.3
5時間	+ 3.5
24時間	+ 1.5

実施例4

帶電抑制添加剤、次の一式で表わされるステアリルジメチルフェネチルアンモニウムプロトトルエンスルフオネットがN.J.ローディ、ヘクセル社によつて合成された。



化合物は約75°Cの融点を有し且つ非吸湿性であつた。この物質の水分吸収性を測定したところ次のような結果を得た。

27

より小さい粒子を除去した。分级トナーを実施例1に記載されたキャリアと2.7%トナー濃度で混合した。トナーの摩擦帯電荷を測定したところ次のような結果を得た。

時 間	トナーのトリポ ($\mu c/g$)
10分	+ 3.5
1時間	+ 4.2
3時間	+ 3.2
5時間	+ 2.0
24時間	+ 6

電荷分布の測定により、上記現像剤は狭い電荷分布を有しており、+1.5 $\mu c/g$ 未満の低電荷を有する最低無効果数がトナー粒子の1%未満であり、且つ最低の逆符号の負帯電トナー粒子を有するということが判明した。混合試験の結果、現像剤に新しい未帯電トナーを加えた時にトナーが急速な帯電特性を有することと、即ち新しいトナーが1分未満に正帯電することが判明した。

負帯電した実施例1の有機感光体及びピトンフューザーを使用する装置中で、上記現像剤を試験

相対湿度 (%)	含水分 (%)
----------	---------

20	0.02
51	0.02
81	0.05

ステアリルジメチルフェネチルアンモニウムプロトトルエンスルフオネットをピトンフューザーロールの一部に付着せしめ205°Cで30分間加熱した。それからピトンフューザーロールをアルコールで洗浄し該化合物を除去して、退色とひび割れについて試験した。ピトンフューザーロールが退色せず黒色化せず、表面のひび割れも観察されなかつたことはステアリルジメチルフェネチルアンモニウムプロトトルエンスルフオネットがピトンフューザーと適合性があることを示している。

2%のステアリルジメチルフェネチルアンモニウムプロトトルエンスルフオネット、6%のレーガル330カーボンブラック、及び92%のステレン/ブタジエンコポリマー樹脂(91/9)から成るトナーを溶融混合し次いで機械的粉碎によつて製造した。得られたトナーを分級し直径5ミクロ

28

した。高濃度のペタ焦及び低濃度の背景部を有する良質なプリントが得られた。ピトンフューザーは明らかに影響を受けなかつた。

実施例5

2%のステアリルジメチルフェネチルアンモニウムプロトトルエンスルフオネット、20%のマゼコプラック(シティーズ・サービス社から商品として入手可能なマグネットタイト顔料、及び78%のステレン/ユーナチュルメタクリレート58/42(58重量%のステレンと42重量%のローナチュルメタクリレート)コポリマー樹脂を溶融混合し次いで機械的な粉碎によつて製造した。更にトナーを分級し5ミロンより小さな粒子を除去した。実施例1に記載のキャリアに対するトリポは3%のトナー濃度で以下のようないを示した。

時 間	トナーのトリポ ($\mu c/g$)
10分	+ 3.1
1時間	+ 2.4
4時間	+ 2.1
24時間	+ 1.5

29

—488—

30

本明細書を脱むことにより当業者であれば、本発明の他の態様を起すことができる。これ等は本発明の範囲内に含まれる。

電荷分布の測定により、上記現像剤が狭い電荷分布を有しており、 $+15\mu C/8$ 未満の低電荷を有するトナー粒子が1%未満である最低無効率数を有し、且つ最低の逆電荷負帯電トナー粒子を有することが判明した。混合試験の結果、現像剤に新しい未帶電トナーを添加したときトナーは急速に帶電する特性を有すること、即ち新しいトナーは1分未満に正帯電することが判明した。

本発明のトナー及び現像剤はここに記載したように電子写真方法における画像の現像を行うのに有用である。像形成方法の一例において、感光体表面上に負の静電潜像を形成し、次いで本発明の乾式正帯電現像組成物を上記像に接触させる。脱いて現像した像を紙のような基材上に転写し、任意に加熱によりそこに永久的に定着した。

実施例2及び3の現像剤組成物を実施例1の乾式電子写真像形成装置において試験したところ、優れた高品質の現像像が得られ、また50,000像形成サイクルの後でもピントフルユーザーロールに損傷はなかつた。

代理人 榊村皓
外4名